



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

26. 11. 03

10/535372
PCT/EP 03/50873

REC'D 23 JAN 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02406055.0

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02406055.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 04.12.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zur Synthese von Cycloorganylphosphanen und von Di(alkali/
erdalkalimetall)oligophosphandiiden

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C07F9/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK

Verfahren zur Synthese von Cycloorganylphosphanen und von Di(alkali/erdalkali-metall)oligophosphandiiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Cycloorganylphosphanen und von Di(alkali/erdalkalimetall)-oligophosphandiiden aus Dihalogen(organyl)phosphanen sowie neue Di(alkali/erdalkalimetall)-oligophosphandiide und deren Verwendung zur Herstellung von Organophosphorverbindungen.

Cycloorganylphosphate $(RP)_n$ und Metallphosphanide $M_x(P_nR_n)$ sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von vielen verschiedenen Klassen von Organophosphorverbindungen.

Cycloorganylphosphate können durch Enthaloogenierung von Dihalogen(organyl)phosphanen $RPHal_2$ mit unedlen Metallen wie Li, Na, K und Mg in einem etherischen Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) hergestellt werden (A. Hinke, W. Kuchen, *Chem. Ber.* 1983, 116, 3003 – 3010)

Die Reaktion von Dichlor(organyl)phosphanen mit dem besonders attraktiven Enthaloogenierungsmittel Zink ist nicht detailliert untersucht worden und verläuft nach Berichten in der Literatur nur in Gegenwart von Trimethylphosphan, PMe_3 , mit befriedigenden Ausbeuten und Reaktionsraten (S. Shah, J.D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 210, Seiten, 181-201). Dabei werden Verbindungen des Typs $RP=PMe_3$ isoliert.

In guten Ausbeuten werden Cycloorganylphosphate in einer Kondensationsreaktion aus einem primären Phosphan, RPH_2 , und einem Dichlor(organyl)phosphan in Gegenwart einer Base wie einem Amin erhalten (W.M.A. Henderson, Jr., M. Epstein, F.S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2462).

Die angeführten Methoden zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen haben einige entchiedene Nachteile. In Enthaloogenierungsreaktionen werden häufig nur mässige Ausbeuten erzielt. Weiterhin sind viele der beschriebenen Reaktionen nur schlecht reproduzierbar. Diese Nachteile treffen besonders für phenylsubstituierte Polyphosphate zu, die jedoch wegen der leichten Verfügbarkeit von $PhPCl_2$ besonders interessant sind. Der Nachteil der

Kondensationsmethode besteht im wesentlichen in der Verwendung von häufig pyrophoren und toxischen primären Phosphanen, RPH_2 .

Es ist bekannt, dass Metallphosphanide aus einem Dihalogen(organyl)phosphan, RPHal_2 und einem Metall M (M = Alkalimetall oder Erdalkalimetall), vorzugsweise Lithium, in einem etherischen Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethoxyethan (DME) hergestellt werden können (K. Issleib, *Z. Chem.* 1962, 2, 163 - 173).

Es ist ferner bekannt, dass Polyphosphane $[\text{RP}]_n$ (R organischer Rest, $n = 3 - \infty$) mit reduzierenden Metallen M in einem etherischen Lösungsmittel zu Metallphosphaniden $\text{M}_x(\text{P}_n\text{R}_n)$ reagieren. Dies ist beispielsweise beschrieben in: (a) J.W.B. Reesor, G.F. Wright, *J. Org. Chem.* 1957, 22, 385 - 387; (b) W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* 1958, 91, 2296; (c) K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* 1966, 99, 1310 - 1314; (d) P.R. Hoffman, K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 6370 - 6374).

Darüber hinaus ist bekannt, dass Polyphosphane $[\text{RP}]_n$ mit Metallphosphaniden $\text{M}_2(\text{PR}^1)$ oder mit $\text{M}(\text{PR}^1_2)$ in etherischen Lösungsmitteln zu Metall(oligophosphaniden) $\text{M}_m[\text{PR}^1_k(\text{RP})_{n-1}\text{PR}]$ ($m = 1, k = 2; m = 2, k = 1$) reagieren (K. Issleib, F. Krech, *J. prakt. Chem.* 1969, 311, 464).

Der entscheidende Nachteil dieser Synthesemethoden besteht in der Verwendung eines sehr aggressiven Reaktionsmediums bestehend aus einem Ether und einem stark reduzierend wirkenden Alkalimetall. Diese Mischungen haben ein hohes Gefahrenpotential. Insbesondere zersetzen die stark basischen Metallphosphanide die als Lösungsmittel verwendeten Ether zu Alkoholaten und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Ethylen. Bei Kontakt mit Sauerstoff ist die Entstehung von hochexplosiven Peroxiden generell zu befürchten.

Aufgabe der Erfindung war es eine minder gefährliche, einfache, selektive und effiziente Synthese von Cycloorganylphosphanen und von Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphaniden zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen der Formel I $(R^1P)_n$, durch Umsetzung von Dihalogen(organyl)phosphanen der Formel R^1PHal_2 , mit

- a) aktiviertem Zink in einem organischen Lösungsmittel, oder mit
- b) einem Alkali- oder Erdalkalimetall in einem apolaren organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Aktivators, worin

R^1 C_1 - C_{12} -Alkyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

Hal F, Cl, Br oder J bedeutet,

n eine Zahl von 3-20 ist.

Geeignete Arylreste sind solche, die ein carbocyclisches Gerüst mit 6 bis 24 Gerüstatomen aufweisen wie vorzugsweise Phenyl, Naphtyl, Biphenyl, Binaphthyl, Phenanthryl und Anthryl.

Geeignete Heteroarylreste sind solche, die ein heterocarbocyclisches Gerüst mit 5 bis 24 Gerüstatomen aufweisen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstatom ein Heteroatom ist. Das Heteroatom stammt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff wie vorzugsweise Pyridyl, Oxazolyl, Thienyl, Benzofuranyl, Benzothiofenyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl, Furyl, Indolyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Imidazolyl, Pyrimidinyl und Chinolinyl.

Die Arylreste oder Heteroarylreste können auch mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein. Die Substituenten stammen aus der Gruppe Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, freies oder geschütztes Formyl, Hydroxy, C_1 - C_{12} -Alkyl,

C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Halogenalkoxy, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Aryl wie zum Beispiel Phenyl; C_4 - C_{11} -Arylalkyl wie zum Beispiel Benzyl, Di(C_1 - C_{12} -alkyl)-amino, (C_1 - C_{12} -Alkyl)-amino, CO(C_1 - C_{12} -Alkyl), OCO(C_1 - C_{12} -Alkyl), N(C_1 - C_6 -Alkyl)CO(C_1 - C_{12} -Alkyl), CO(C_3 - C_{12} -Aryl), OCO(C_3 - C_{12} -Aryl), N(C_1 - C_6 -Alkyl)CO(C_3 - C_{12} -Aryl), COO-(C_1 - C_{12} -Alkyl), COO-(C_3 - C_{12} -Aryl), oder CON(C_1 - C_{12} -Alkyl)₂.

Geeignete C_1 - C_{12} -Alkylgruppen sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec- und tert-Butyl, Pentyl und Hexyl.

Geeignete C_3 - C_{12} -Cycloalkylgruppen sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und dergleichen.

Die für die Verfahrensstufe (a) geeigneten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische sind unter A) bis F) aufgeführt.

A) Etherische Lösungsmittel wie zum Beispiel solche der Zusammensetzung R^2-O-R^3 oder $R^2-O-[(CH_2-CH_2)-O]_n-R^3$. Die Reste R^2 und R^3 können gleich oder unterschiedlich sein. Sie stammen aus der Gruppe C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_3-C_{10} -Aryl wie zum Beispiel Phenyl, C_4-C_{11} -Arylalkyl wie zum Beispiel Benzyl, $CO(C_1-C_{12}-Alkyl)$, $CO(C_3-C_{12}-Aryl)$, $CON(C_1-C_{12}-Alkyl)_2$, $CON(C_3-C_{12}-Aryl)_2$, $CON(C_1-C_{12}-Alkyl)(C_3-C_{12}-Aryl)$. Die Substituenten R^2 und R^3 können auch ein Heteroarylrest mit einem heterocarbocyclisches Gerüst aus 5 bis 24 Gerüstatomen sein, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstatom ein Heteroatom ist. Das Heteroatom stammt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff wie vorzugsweise Pyridyl, Oxazolyl, Thienyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl, Furyl, Indolyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Imidazolyl, Pyrimidinyl und Chinolyl. Die Reste R^2 und R^3 können auch eine Alkylenbrücke $-[CR_2]_n-$ mit $n = 1 - 12$ und R einem Rest mit der oben angeführten Bedeutung darstellen wodurch cyclische Ether entstehen. Ferner sind alle Gemische dieser Lösungsmittel geeignete Reaktionsmedien.

Bevorzugte etherische Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylether, Diethylether, Di(isopropyl)ether, Methyl(tert.butyl)ether, 1,2-Dimethoxyethan (DME). Bevorzugte glycolische Lösungsmittel $R^2-O-[(CH_2-CH_2)-O]_n-R^3$ sind Diethylenglycol-dimethylether, Triethylenglycol-dimethylether, Tetraethylenglycol-dimethylether.

B) Amine, wie zum Beispiel solche der Zusammensetzung $R^4R^5R^6N$ und $R^4R^5N-[(CH_2-CH_2)-NR^6]_n-R^5$ wobei die Reste R^4 , R^5 und R^6 jeweils gleich oder unterschiedlich sein können. Sie stammen aus der Gruppe H, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, C_3-C_{10} -Aryl wie zum Beispiel Phenyl, C_4-C_{11} -Arylalkyl wie zum Beispiel Benzyl, $CO(C_1-C_{12}-Alkyl)$, $CO(C_3-C_{12}-Aryl)$, $CON(C_1-C_{12}-Alkyl)_2$, $CON(C_3-C_{12}-Aryl)_2$, $CON(C_1-C_{12}-Alkyl)(C_3-C_{12}-Aryl)$. Die Substituenten $R^4 - R^6$ können auch ein Heteroarylrest mit einem heterocarbocyclisches Gerüst aus 5 bis 24 Gerüstatomen sein, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstatom ein Heteroatom ist. Das Heteroatom stammt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff wie vorzugsweise Pyridyl, Oxazolyl, Thienyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl, Furyl, Indolyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Imidazolyl,

Pyrimidinyl und Chinolinyl. Die Reste R^4 , R^5 und R^6 können auch eine Alkylbrücke Alkylbrücke $-(CR_2)_n-$ mit $n = 1 - 12$ und R einem Rest mit der oben angeführten Bedeutung darstellen wodurch cyclische Amine entstehen. Ferner sind alle Gemische dieser Lösungsmittel geeignete Reaktionsmedien.

Bevorzugte aminische Lösungsmittel sind Triethylamin, Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Morpholin, Piperidin, N-Methyl-Morpholin, N-Methyl-Piperidin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylen-diamin (TMEDA), Pentamethyldiethylen-triamin (PMDETA), Hexamethyltriethylentetramin, Diethylen-triamin, Triethylen-tetramin.

C) Lösungsmittel, die sowohl Ethergruppen als auch Aminogruppen tragen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamine und ihre O-C₁-C₁₂-Alkylderivate und bzw. oder N-C₁-C₁₂-Alkylderivate wie insbesondere Dimethyl-aminoethanol und N,N,O-Trimethyl-ethanolamin.

D) Geeignete Lösungsmittel sind auch aromatische Stickstoff-Heterocyclen wie beispielsweise Pyridin und Chinolin.

E) Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere auch Carbonsäureester und -amide und Kohlensäureester und -amide der allgemeinen Formulierungen $RCO(OR^2)$, $RCO(NR^3R^4)$, $O=C(OR^2)_2$, $O=C(OR^2)(NR^3R^4)$ und $O=C(NR^3R^4)_2$ wobei $R^2 - R^4$ jeweils und unabhängig voneinander für einen Rest mit der oben unter A) und B) angeführten Bedeutung besitzt. Insbesondere sind Dimethylformamid (DMF) und Tetramethylharnstoff (TMU) geeignete Lösungsmittel.

F) Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere auch cyclische Kohlensäurederivate der allgemeinen Formel II,



wobei R^2 für einen Rest mit der oben unter A) und B) angeführten Bedeutung, X für eine $C=O$ oder $C=NR^3$ Gruppe, Y für eine NR^4 Gruppe oder ein O-Atom und A für eine Alkylenbrücke $-(CR_2)_n-$ mit $n = 1 - 12$ steht. Die Reste R, R^2, R^3, R^4 stehen jeweils und unabhängig voneinander für einen Rest mit der oben unter A) und B) angeführten Bedeutung. Insbesondere sind Ethylencarbonat, Propylencarbonat und 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (=Dimethylpropylenharnstoff, DMPU) geeignete Lösungsmittel.

Die Umsetzung mit aktiviertem Zink erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines ätherischen Lösungsmittels, insbesondere Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylether, Diethylether, Di(isopropyl)ether, Methyl(tert.butyl)ether, 1,2-Dimethoxyethan (DME).

Geeignete apolare organische Lösungsmittel der Verfahrensstufe (b) sind beispielsweise Arene wie Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), Ethylbenzol, Diphenylethan, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Isopropylbenzol (Cumol), 1-Methylnaphthalin oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Aktiviertes Zink ist beispielsweise Zink-Pulver, Zink-Staub, und Zink Granulat welches chemisch, thermisch, elektrochemisch oder mit Hilfe von Ultraschall aktiviert wurde.

Die Aktivierung des Zinks kann chemisch durch Zusatz einer geringen Menge I_2 , einer halogenierten Kohlenstoffverbindung oder $HgCl_2$ erfolgen. Elektrochemisch kann die Aktivierung des Zinks durch Anlegen einer Kathodenspannung erfolgen. Eine thermische Aktivierung kann durch Erhitzen von Zinkgranulat oder Pulver im Vakuum erreicht werden. Die Aktivierung kann auch durch Ultraschall vorgenommen werden.

Geeignete Aktivatoren sind beispielsweise Ether oder Polyether, Amine oder Polyamine, aromatische N-Heterocyklen oder Kohlensäurederivate.

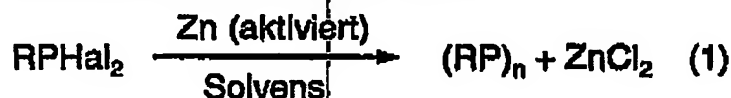
Bevorzugte Ether sind THF, Dioxan, Methyl(tert.butyl)ether (MTBE), insbesondere 1,2-Dimethoxyethan DME,

bevorzugte Polyether sind Diethylenglycol-dimethylether, Triethylenglycol-dimethylether und Tetraethylenglycol-dimethylether.

Amine sind Triethylamin, Tributylamin, Piperidin, Morpholin, N-Methylpiperidin und N-Methylmorpholin.

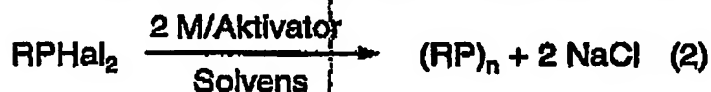
Polyamine sind insbesondere Tetramethylethyldiamin (TMEDA), Pentamethylethylen-
damin (PMDETA). Aromatische Stickstoff-Heterocyclen sind Pyridin und Chinolin.
Kohlensäurederivate sind Dimethylformamid DMF, Tetramethylharnstoff (TMU) und
1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (=Dimethylpropylenharnstoff, DMPU)

Verfahrenstufe (a) wird vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt und kann durch das
folgende Schema dargestellt werden:



Dabei wird zweckmässigerweise Zink mit dem Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran
überschichtet. Nach Zugabe des Dihalog(en)phosphans erfolgt die Aktivierung des
Zinks, vorzugsweise durch Ultraschall. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt nach
bekannten, in der organischen Synthese üblichen Methoden.

Verfahrensstufe (b) wird bei Temperaturen im Bereich von -78°C bis 200°C durchgeführt und
kann durch das folgende Schema dargestellt werden:



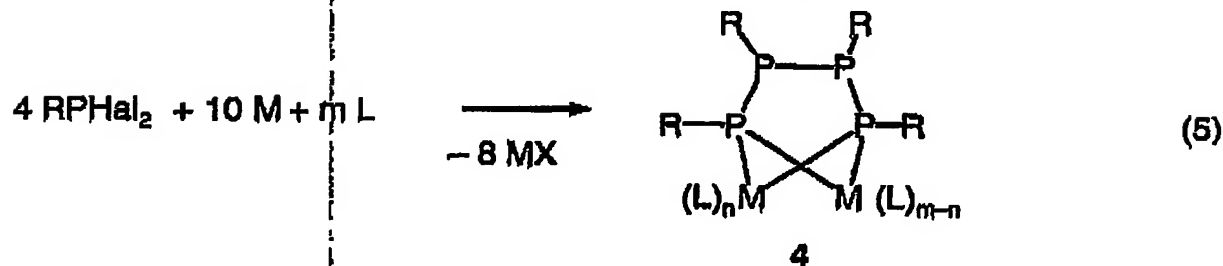
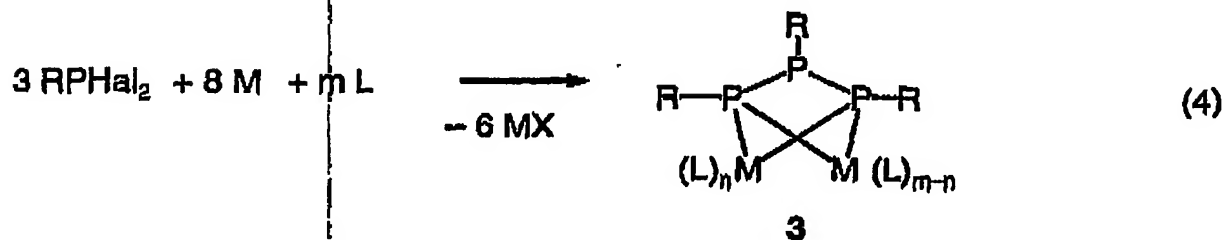
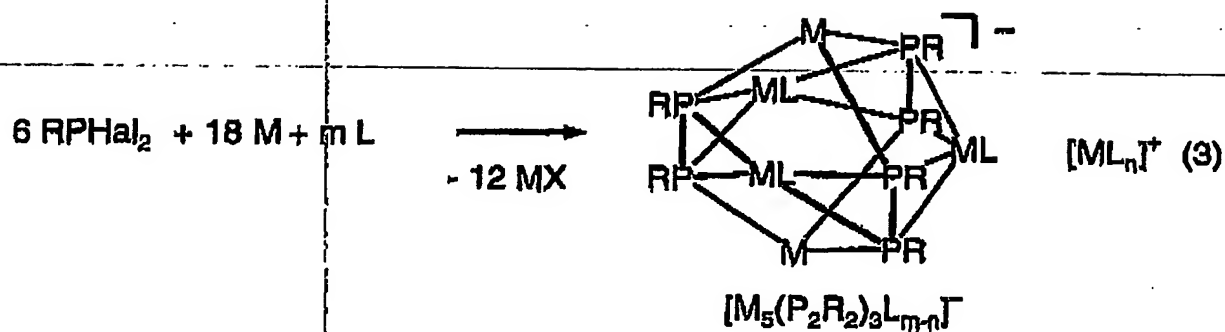
Dazu wird zweckmässigerweise das reduzierend wirkende Metall M (M = Li, Na, K, Cs, Mg)
in einem apolaren organischen Lösungsmittel in Gegenwart des Aktivators vorgelegt und
anschliessend das Dihalog(en)phosphan zugegeben. Die Reaktionszeit beträgt
10 Minuten bis 8 Stunden. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt nach bekannten,
in der organischen Synthese üblichen Methoden.

Das Volumenverhältnis von apolarem Lösungsmittel : Aktivator beträgt 10 : 0.1 bis 10 : 5,
insbesondere 10 : 0.5 bis 10 : 2,

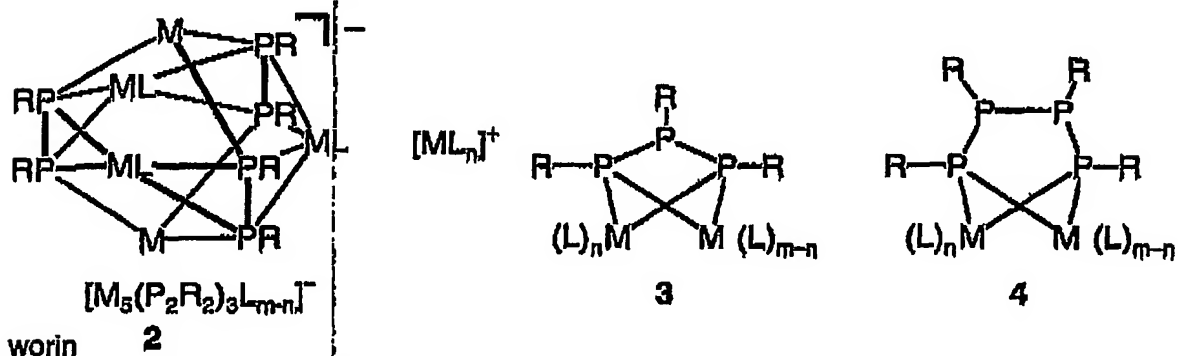
Das apolare organische Lösungsmittel ist besonders bevorzugt Toluol und der Aktivator ist
besonders bevorzugt Tetramethylethyldiamin oder 1,2-Dimethoxymethan,

Wird in Verfahrensstufe (b) das Metall im überstöchiometrischen Verhältnis eingesetzt,
können neue Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandide hergestellt werden.

Die Synthese der Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandide gelingt gemäss den Schemata
(3), (4) und (5)



Die Erfindung betrifft ebenfalls Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandide der Formeln (2), (3) und (4)



worin

R C₁-C₆alkyl; C₃-C₆cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

M Li, Na, K, Cs oder Mg,

Hal F, Cl, Br oder J;

L ein Aktivator;

n und m die Zahl der koordinierten Moleküle L bedeutet, die 1 – 8 betragen kann,

Der Aktivator ist vorzugsweise ein Ether oder Polyether, insbesondere 1,2-Dimethoxyethan (DME), Amine oder Polyamine, insbesondere Tetramethylethyldiamin (TMEDA).

Die Herstellung der Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandide der Formeln (2) – (4) erfolgt durch Umsetzung von Dihalog(enorganyl)phosphanen der Formel $RPHal_2$, worin

R C_1-C_{12} -Alkyl; C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

Hal F, Cl, Br oder J bedeutet,

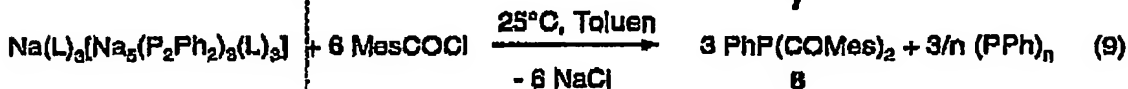
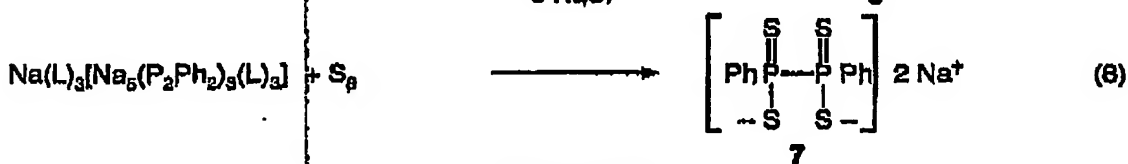
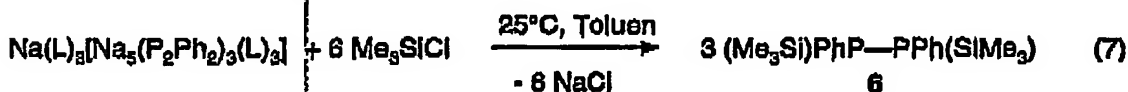
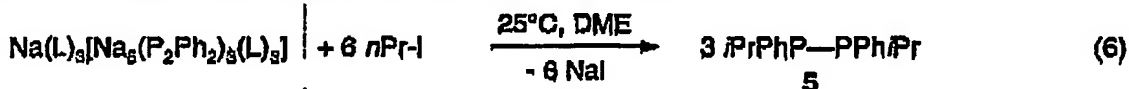
n eine Zahl von 3-20 ist,

mit einem Alkali-oder Erdalkalimetall in einem apolaren organischen Lösungsmittel in

Gegenwart eines Aktivators, wobei das Molverhältnis von Alkali-oder Erdalkalimetall : $RPHal_2$ > 1 ist.

Die Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandide der Formeln (2), (3) und (4) eignen sich zur Herstellung von Organophosphorverbindungen.

Insbesondere das $[Na(TMEDA)_3][Na_5(P_2Ph_2)_3(L)_3]$ (2A: L = TMEDA; 2B: L = DME) eignet sich zur Herstellung von Organophosphorverbindungen gemäss den im folgenden Reaktionsschema aufgeführten Reaktionsgleichungen (6) – (10):



So entsteht mit Alkylhalogeniden wie *n*-Propyliodid quantitativ das Diphosphan 5 (als Gemisch der *R,S*- und *R,R*- bzw. *S,S*-Isomeren).

Mit Trimethylsilylchlorid, Me_3SiCl , lässt sich in hoher Ausbeute das Bisphenylbis(trimethylsilyl)diphosphan 6 herstellen, das bislang nur auf aufwendige Weise zugänglich war.

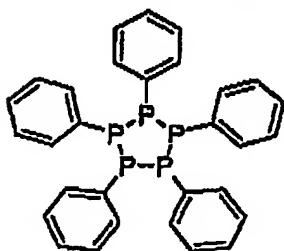
Mit Schwefel wird quantitativ das neue Dinatriumsalz der Tetrathiohypodiphosphonsäure 7 erhalten. Bisher waren nur das Dilithium und das Dikallium Salz sowie ein Nickelkomplex der nur wenig untersuchten Tetrathiohypodiphosphonsäure beschrieben worden. Die maximal erzielte Ausbeute betrug ca. 60%.

Die Umsetzung von 2 mit Arylcarbonsäurechloriden, wie dem Mesitylchlorid, führt unter Disproportionierung zu Bis(mesityl)phenylphosphan 8 und Cyclophenylphosphan, vornehmlich dem Cyclopentaphosphan 1. $(\text{PhP})_5$

Bis(acyl)diphosphane wie das Bis(benzoyl)diphosphan 9, sind schliesslich aus dem Bissilyldiphosphan 6 und äquivalenten Mengen des entsprechenden Carbonsäurechlorids zugänglich. Diese Verbindungen sind auch in einem Eintopfverfahren durch Reaktion der Dinatriumdiphosphandide 2 mit Me_3SiCl und anschliessender Zugabe von RCOCl erhältlich.

Die folgenden Beispiele erklären die Erfindung näher

Beispiel 1 Herstellung von Pentaphenylcyclopentaphosphan $(\text{PhP})_5$



Verfahrensvariante a)

In einem 50ml Schlenkrohr wurden 4g Zink-Pulver mit 30 mL wasser- und Sauerstoff-freiem THF überschichtet. Nach Zugabe von 8.5 mL PhPCl_2 wurde die Reaktionsmischung während 5.5 h bei RT im Ultraschallbad belassen. Die Lösung wurde vom überschüssigen Zn und

vom ausgefallenen ZnCl_2 abgetrennt, das THF im Hochvakuum (HV) abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in 20 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, einmal mit 20 mL einer wässrigen gesättigten NH_4Cl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das CH_2Cl_2 wurde im HV bis auf wenige mL abdestilliert und anschliessend wurden 20 mL Et_2O zugegeben. Die Lösung wurde 30 min ins Eisbad gestellt wobei nahezu farbloses Pentaphenylcyclopentaphosphan 1 auskristallisiert.

Ausbeute: 5.56g (82%); ^{31}P -NMR (C_6D_6): -3.7ppm (m); $(\text{PhP})_4$ und $(\text{PhP})_5$ jeweils <1%

Beispiel 2 Herstellung von Pentaphenylcyclopentaphosphan $(\text{PhP})_5$ Verfahrensvariante b)

In einem 500 ml Schlenkgefäss werden 160 ml (138g) Toluol und 6.5 g TMEDA (0.056 mol) unter Stickstoffatmosphäre vorlegt. Es werden 2.53 g (0.110 mol) Natrium zugegeben, welches durch Erwärmen geschmolzen und durch Rühren suspendiert wird. Nach Abkühlen auf etwa 50 °C werden dazu 10 g PhPCl_2 (0.055 mol) gegeben. Anschliessend wird die Mischung ca. 90 Minuten bei einer Badtemperatur von 140°C erhitzt. Zu Beginn der Reaktion trübt sich die Suspension und nimmt eine leicht braun-rote Farbe an, während der Umsetzung scheidet sich NaCl ab. Die kein Metall mehr enthaltende Reaktionsmischung wird im HV zur Trockene eingeeengt, zum Rückstand werden unter Sauerstoffausschluss 50 ml gesättigte wässrige NH_4Cl -Lsg. gegeben und mit 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Einengen der CH_2Cl_2 -Phase und Trocknen im HV verbleibt leicht bräunliches Pentaphenylcyclopentaphosphan Ausbeute: 5.28 g (89%), Gehalt an $(\text{PhP})_5$ und $(\text{PhP})_4$ < 5%

Beispiel 3 Herstellung eines Dinatrium(diphenyldiphosphandilids) der Formel $[\text{Na}(\text{tmeda})_3][\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{tmeda})_3]$ (2^a) und $[\text{Na}(\text{dme})_3][\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]$ (2b)

In einem 500 ml Schlenkgefäss werden 100 ml Toluol und 15 ml TMEDA unter Stickstoffatmosphäre vorlegt. Es werden 9.86 g (0.168 mol) Natrium zugegeben, welches durch Erwärmen geschmolzen und durch Rühren suspendiert wird, und anschliessend dazu nach Abkühlen auf ca. 50 °C langsam 10.00 g PhPCl_2 (0.055 mol). Anschliessend wird die Mischung ca. 6h bei einer Badtemperatur von 140°C erhitzt (Rückfluss). Zu Beginn der Reaktion trübt sich die Suspension und nimmt eine grüne dann braun-rote Farbe an. Das Ende der Reaktion wird durch die Ausfällung eines hellgelben feinkristallinen Rückstands 2a

- 12 -

angezeigt und die überstehende Lösung ist leuchtend gelb-orange. Der ausgefallene Feststoff 2a wird mit einer Filtermutsche unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Er kann in Dimethoxyethan oder THF gelöst, durch Filtration vom NaCl getrennt und anschliessend durch Konzentrieren der Lösung in Form von leuchtend orangefarbenen hexagonalen Säulen 2b kristallisiert werden. Die Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 2a als $[\text{Na}(\text{tmeda})_3][\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{tmeda})_3]$ bzw. 2b als $[\text{Na}(\text{dme})_3][\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]$ gemäss Struktur 2 im Formelschema ist durch ^{31}P , ^1H -NMR Spektroskopie, ^{23}Na -MAS-NMR Spektroskopie und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von 2b gesichert.

2a, 2b: ^{31}P NMR (121.49 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = -106.4$ (s);

2b: ^1H NMR (300.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 3.30$ (s, 6H; dme, CH_3), 3.46 (s, 4H; dme, CH_2), 6.42 (app. t, 1H; p-Ph-H), 6.71 (app. t, 2H; m-Ph-H), 7.24 (app. d, 2H; o-Ph-H); ^{13}C NMR (62.90 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 59.8$ (s; dme, CH_3), 73.6 (s; dme, CH_2), 119.0 (s; p-Ph-C), 127.8 (s; m-Ph-C), 131.1 (m; o-Ph-C), 160.7 (m; ipso-Ph-C); ^{23}Na NMR (66.16 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 32$ (br. s, $b_{1/2} = 1300$ Hz).

Kristalldaten von $[\text{Na}(\text{dme})_3][\text{Na}_5(\text{P}_2\text{Ph}_2)_3(\text{dme})_3]$ 2b: hexagonal, $a = 15.04(2)$, $b = 15.04(2)$, $c = 20.93(4)$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Beispiel 4 Herstellung eines Dinatrium(triphenyltriphosphandiids) der Formel $\text{Na}_2(\text{P}_3\text{Ph}_3)(\text{tmeda})_3$ (3).

4.38 g (24.5 mmol) PhPCl_2 werden mit 1.50 g (65.3 mmol, 2.67 Äquivalente) Natrium in 70 mL Toluol und 10 mL TMEDA 6 – 7 h unter Rückfluss erhitzt und anschliessend von unlöslichen Produkten filtriert. Aus der roten Lösung wird Dinatriumtriphosphandiid $[\text{Na}_2(\text{P}_3\text{Ph}_3)(\text{tmeda})_3]$ als oranger Feststoff durch fraktionierende Kristallisation gewonnen. Alternativ kann das Triphosphandiid 3 durch eine Synproportionierungsreaktion in 60 bis 70% Ausbeute aus 2 und 4 hergestellt werden.

^{31}P NMR (101.25 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): 8 Linien – AB_2 -Spinsystem, $\delta_A = -54.0$ (Ph-P), $\delta_B = -56.7$, $^1J_{\text{AB}} = 242.4$ Hz.

^1H NMR (250.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 2.15$ (s, 36H; tmeda, CH_3), 2.30 (s, 12H; tmeda, CH_2), 6.35 (app. t, 2H; p-Ph-H, terminal), 6.67 (app. t, 4H; m-Ph-H, terminal)*, 6.76 (m, 1H; p-Ph-H, zentral), 6.88 (app. t, 2H; m-Ph-H, zentral)**, 7.46 (app. d, 4H; o-Ph-H, terminal)*, 7.72 (app. d, 2H; o-Ph-H, zentral)**; ^{13}C NMR (62.90 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 47.1$ (s; tmeda, CH_3), 59.8 (s; tmeda, CH_2), 118.3 (s; p-Ph-C, terminal), 124.6 (s; p-Ph-C, zentral), 127.7 (m; m-Ph-C,

terminal, zentral), 130.5 (m; o-Ph-C, terminal)*, 132.7 (m; o-Ph-C, zentral)*; 161.4 (m; ipso-Ph-C, zentral)**; 162.9 (m; ipso-Ph-C, terminal)**.

Kristalldaten von $[\text{Na}_2(\text{P}_3\text{Ph}_3)(\text{tmeda})_2]$: monoklin, $a = 10.500(1)$, $b = 14.914(1)$, $c = 27.046(1)$, $\beta = 91.890(4)$.

Beispiel 5 Herstellung eines Dinatrium(tetraphenyltetraphosphandiids) der Formel $\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{tmeda})_2$ (4a) und $\text{Na}_2(\text{P}_2\text{Ph}_4)(\text{dme})_3$ (4b)

10.00 g (56 mmol) PhPCl_2 werden mit 3.21 g (140 mmol, 2.5 Äquivalente) Natrium in 100 mL Toluol und 15 mL TMEDA 6 – 7 h unter Rückfluss erhitzt und anschliessend heiss filtriert. Aus der roten Lösung kristallisiert das Dinatriumtetraphosphandiid $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{tmeda})_2]$ 4a als gelber Feststoff in 60 bis 70% Ausbeute. Rekristallisation von (4a) mit Dimethoxyethan ergibt (4b)

^{31}P NMR (101.25 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 298 K): $\delta = -24.2$ (m, 2 P, $^-\text{PPh-PPh-PPh-PPh}^-$, -70.0 (br, s, 1 P, $^-\text{PPh}^-$) -85.0 (br, s, 1 P, $^-\text{PPh}^-$); ^1H NMR (250.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 2.15$ (s, 24H; tmeda, CH_3), 2.30 (s, 8H; tmeda, CH_2), 6.43 (app. t, 2H; p-Ph-H, terminal), 6.68 (app. t, 4H; m-Ph-H, terminal), 6.91 (app. t, 2H; p-Ph-H, zentral), 7.04 (app. t, 4H; m-Ph-H, zentral), 7.31 (app. d, 4H; o-Ph-H, terminal), 7.87 (br, s, 4H; o-Ph-H, zentral); ^{13}C NMR (62.90 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 47.1$ (s; tmeda, CH_3), 59.8 (s; tmeda, CH_2), 119.8 (s; p-Ph-C, terminal), 125.9 (s; p-Ph-C, zentral), 127.8 (s; m-Ph-C, terminal), 128.4 (s; m-Ph-C, zentral), 131.0 (m; o-Ph-C, terminal), 133.5 (m; o-Ph-C, zentral), 151.5 (br.; ipso-Ph-C, zentral), 159.4 (br.; ipso-Ph-C).

Kristalldaten von $[\text{Na}_2(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{tmeda})_2]$: triklin, $a = 10.17(1)$, $b = 10.27(1)$, $c = 11.94(1)$; $\alpha = 76.403(18)^\circ$, $\beta = 71.328(16)^\circ$, $\gamma = 62.138(17)^\circ$.

Beispiel 6 Herstellung eines Dinatrium(diphenyldiphosphandiids) der Formel $[\text{Na}_2\text{P}_2\text{Ph}_2(\text{tmu})_n]_m$ ($n = 0 - 10$ und $m = 1 - \infty$)

In einem 500 ml Schlenkgefäss werden 100 ml Toluol und 15 ml N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (TMU) unter Stickstoffatmosphäre vorlegt. Es werden 3.86 g (0.168 mol) Natrium zugegeben, welches durch Erwärmen geschmolzen und durch Rühren suspendiert wird, und anschliessend dazu nach Abkühlen auf ca. 50 °C langsam 10.00 g PhPCl_2 (0.055 mol). Anschliessend wird die Mischung ca. 3-4h bei einer Badtemperatur von 140°C erhitzt (Rückfluss). Das Ende der Reaktion wird durch die Ausfällung eines gelben voluminösen

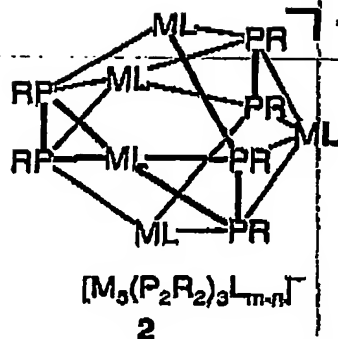
Feststoffs angezeigt, welcher mit einer Filternutsche unter Stickstoffatmosphäre abgetrennt wird. Er besteht aus NaCl und reinem $\text{Na}_2\text{P}_2\text{Ph}_2$ mit nicht näher bestimmtem Gehalt an TMU. Die Substanz ist im Gegensatz zu 2a,b in THF schwerer löslich und ist durch ^{31}P NMR sowie durch Derivatisierung mit Trimethylsilylchlorid identifiziert.

^{31}P NMR (121.49 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = -106.0$ (s);

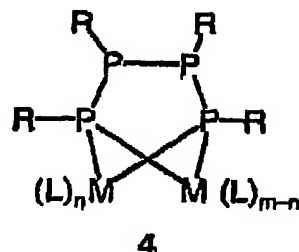
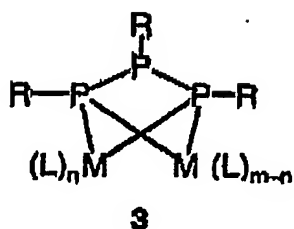
Nach Zugabe von überschüssigem Trimethylsilylchlorid bei Raumtemperatur bildet sich unter sofortiger Entfärbung als ausschliessliches Produkt $\text{Ph}_2\text{P}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$: ^{31}P NMR (121.49 MHz, C_6D_6): -107.4 (s).

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen der Formel I $(R^1P)_n$ durch Umsetzung von Dihalogen(organyl)phosphanen der Formel R^1PHal_2 mit
 - a) aktiviertem Zink in einem organischen Lösungsmittel, oder mit
 - b) einem Alkali- oder Erdalkalimetall in einem apolaren organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Aktivators, worin
 - R^1 C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und
 - Hal F, Cl, Br oder J bedeutet, und
 - n eine Zahl von 3-20 ist.
2. Verfahren zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen der Formel I $(R^1P)_n$ gemäss Anspruch 1, durch Umsetzung von Dihalogen(organyl)phosphanen der Formel R^1PHal_2 mit aktiviertem Zink in einem etherischen Lösungsmittel.
3. Verfahren zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen der Formel I $(R^1P)_n$ gemäss Anspruch 1 durch Umsetzung von Dihalogen(organyl)phosphanen der Formel R^1PHal_2 mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall in einem apolaren organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Aktivators.
4. Verfahren gemäss Anspruch 3, wobei der Aktivator ein Ether oder Polyether, ein Amin oder Polyamin, ein aromatischer N-Heterocyclus oder ein Kohlensäurederivat ist und das Volumenverhältnis von apolarem Lösungsmittel : Aktivator 10 : 0.1 bis 10 : 5, insbesondere 10 : 0.5 bis 10 : 2 beträgt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 3 oder 4, worin das apolare organische Lösungsmittel Toluol ist und der Aktivator Tetramethylethyldiamin oder Dimethoxymethan ist.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-5 worin R^1 Phenyl bedeutet.
7. Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandide der Strukturformeln 2, 3 und 4.



$[ML_n]^+$



worin

R C₁-C₆alkyl; C₃-C₆cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl;

M Li, Na, K, Cs oder Mg,

Hal F, Cl, Br oder J;

L ein Aktivator;

n und m die Zahl der koordinierten Moleküle L bedeutet, die 1 ~ 8 betragen kann.

8. Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandiide gemäss Anspruch 7, wobei R Phenyl und L Tetramethylethylendiamin oder 1,2-Dimethoxyethan bedeutet.

9. Herstellung von Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandiiden der Formeln (2) - (4) gemäss Anspruch 7 durch Umsetzung von Dihalogen(organyl)phosphanen der Formel RPHal₂, worin

R C₁-C₁₂-Alkyl; C₃-C₁₂-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

Hal F, Cl, Br oder J bedeutet,

n eine Zahl von 9-20 ist,

mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall in einem apolaren organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Aktivators, wobei das Molverhältnis von Alkali- oder Erdalkalimetall : RPHal₂ > 1 ist,

10. Verwendung von Di(alkali/erdalkalimetall)oligophosphandiide der Formeln (2) - (4) gemäss Anspruch 7 zur Herstellung von Organophosphorverbindungen.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cycloorganylphosphanen der Formel

I $(R^1P)_n$, durch Umsetzung von Dihalog(en)organylphosphanen der Formel R^1PHal_2 mit

a) aktiviertem Zink in einem organischen Lösungsmittel, oder mit

b) einem Alkali- oder Erdalkalimetall in einem apolaren organischen Lösungsmittel in

Gegenwart eines Aktivators, worin

R^1 C_1 - C_{12} -Alkyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

Hal F, Cl, Br oder J bedeutet, und

n eine Zahl von 3-20 ist.

Die Erfindung betrifft ebenfalls neue Di(alkali/erdalkalimetall)-oligophosphanide und deren Verwendung zur Herstellung von Organophosphorverbindungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.